

BQ

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 639 151**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **88 08636**

(51) Int Cl^a : H 01 L 49/00; G 02 F 1/05.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 28 juin 1988.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 20 du 18 mai 1990.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : *Hans Karl Otto RIEGE*. — FR.

(72) Inventeur(s) : *Hans Riege; Hartmut Gundel; Jan Han-
derek; Konstantin Zioutas.*

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) :

(54) Procédés et appareils pour engendrer rapidement de forts changements de polarisation dans des matériaux ferro-
électriques.

(57) Des changements *rapides* de polarisation dans des temps inférieurs à 1 μ s peuvent être provoqués dans des matériaux ferro-électriques par l'application d'impulsions haute-tension *rapides* ou par des franchissements *rapides* des limites de phases entre les phases ferro-électrique et antiferro-électrique, ou ferro-électrique et paraélectrique. De rapides transitions de phases sont produites par des impulsions haute tension *rapides*, par des impulsions de pressions mécaniques, par un chauffage *rapide*, ou par des impulsions de rayonnements électromagnétiques. Le changement rapide de polarisation vise à produire de hautes densités de charges superficielles et des champs électriques élevés. Les revendications concernent des procédés et des appareils qui utilisent les charges superficielles rapidement créées et leur champ électrique correspondant. Les applications revendiquées sont : la production et l'accélération de faisceaux de particules; le remplacement de photocathodes par des matériaux ferro-électriques; la production d'impulsions de champ électrique très élevées; le déclenchement d'éclateurs de haute puissance; et la détection de faisceaux de particules et de particules de haute énergie isolées.

FR 2 639 151 - A1

ÉTAT ANTÉRIEUR DE LA TECHNIQUE

Les matériaux ferro-électriques sont caractérisés par une polarisation spontanée \vec{P}_s , si forte qu'il faudrait 100 GV/m pour polariser à un tel degré un diélectrique normal. La quantité de \vec{P}_s peut atteindre l'équivalent de 10^{15} charges par centimètre carré sur la surface. Normalement, ces charges sont compensées ou blindées par des charges externes et internes. On connaît et utilise depuis longtemps des procédés pour changer l'état de la polarisation spontanée et produire des charges (effet pyro-électrique). Ce qui est nouveau dans la présente revendication est la *grande vitesse* du changement de polarisation par des impulsions de champs électriques rapides, qui permet d'obtenir, pour un bref moment, des densités de charges superficielles libres très élevées, avant que n'aient lieu la compensation et le blindage des charges superficielles. Plus le processus $\Delta\vec{P}_s$ est rapide, plus les champs électriques en résultant sont élevés. La même chose s'applique aux effets de transition de phase sur la polarisation et sur l'apparition de charges superficielles et de champs électriques. Ces effets sont bien connus à faible vitesse. Nous présentons ici une revendication pour les procédés de transition de phase très *rapides* obtenus en franchissant les limites de phase par l'application de champs électriques rapides, de pressions mécaniques ou d'impulsions de rayonnements électromagnétiques, afin de produire ou de supprimer la polarisation spontanée, selon le sens dans lequel on franchit la limite [1] de phase ferro-électrique—antiferro-électrique ($F \rightleftharpoons A$) ou ferro-électrique—paraélectrique ($F \rightleftharpoons P$). Le franchissement devient possible parce que la température de transition de phase est fonction du champ électrique et de la pression mécanique [2-5]. Des impulsions de champ électrique ont été appliquées par Merz [6] pour produire des changements de polarisation, mais pas dans le but d'obtenir des densités de charges superficielles ou des champs électriques élevés. Le fait que des changements de polarisation très rapides sont vraiment réalisables a été prouvé non seulement par les inventeurs mais également à la Réf. [7], où a été étudiée la dynamique du mouvement des parois des domaines. Même les changements de pression mécanique peuvent être appliqués à très grande vitesse parce qu'il a été démontré que la réponse piézoélectrique existe au moins dans des temps inférieurs à la micro-seconde (Références [8, 9]). L'intérêt des ferro-électriques pour la technique des accélérateurs est dû principalement à la très haute densité de charge superficielle qui permet de concevoir des sources de faisceaux d'électrons nouvelles, peu onéreuses, robustes et de haute densité. L'incorporation de ces surfaces dans un plasma (ce qui n'est pas possible avec des photocathodes) ouvre la voie à des canons à électrons non classiques, à très faible émittance, pour des faisceaux à faible dispersion en énergie. La production d'impulsions courtes, à haute tension (espaces accélérateurs pour faisceaux de particules) et d'étincelles de déclenchement pour des éclateurs de haute puissance avec des ferro-électriques est utile non seulement en technique des accélérateurs mais également dans d'autres applications.

Une partie des revendications porte sur l'association de rapides changements de polarisation spontanée et de la polarisation de charge d'espace $\vec{P}_{sp.ch.}$, qui peut être facilement créée et contrôlée dans les ferro-électriques. La polarisation de la charge d'espace est formée par des vacances ioniques internes, des électrons et des porteurs de charge des trous électroniques. Elle peut atteindre des valeurs dépassant même \vec{P}_s de plusieurs ordres de grandeur. Toutefois, les propriétés dynamiques de ses éléments changent beaucoup plus lentement, p. ex. l'élément ions est contrôlé par la diffusion. Dans les conditions de prépolarisation correctes, \vec{P}_s et $\vec{P}_{sp.ch.}$ peuvent être additionnés pour donner un dégagement de charge amplifié. La densité de la charge superficielle à libérer de $\vec{P}_{sp.ch.}$ par l'irradiation au laser peut être bien contrôlée par les procédures de diffusion et de prépolarisation décrites précédemment. L'émission d'électrons de la surface ferro-électrique peut donc être bien adaptée aux propriétés désirées du canon en ce qui concerne l'optique du faisceau.

Le nombre élevé de charges liées à $\vec{P}_{sp.ch.}$ permet également la détection efficace des faisceaux de particules et des particules de haute énergie isolées qui sont envoyés dans des couches présentant une forte concentration de charges d'espace. Ces types nouveaux de détecteurs font également partie des présentes revendications.

REVENDICATIONS

Préambule: Les revendications suivantes concernent cinq procédés de changement de polarisation rapide et un certain nombre d'aménagements et d'appareils basés sur ces procédés.

5 Nos revendications sont les suivantes:

1) *Un procédé pour inverser, changer, ou tourner rapidement le vecteur de polarisation spontanée \vec{P}_s , d'un matériau ferro-électrique dans des temps bien inférieurs à $1 \mu s$, afin de produire de fortes densités de charge superficielle et un champ électrique élevé. Le processus de changement de \vec{P}_s , est induit par des impulsions haute tension rapides de longueur variable appliquées à des paires*
10 *d'électrodes placées à la surface de l'échantillon ferro-électrique.*

Le matériau ferro-électrique est une matière solide ou liquide qui montre, dans une certaine fourchette de températures, l'existence d'une phase ferro-électrique, soit comme monocristal soit comme état polycristallin. L'échantillon ferro-électrique peut avoir toute forme choisie
15 arbitrairement, bien que, pour la plupart des applications, des disques, des barres, des cubes ou d'autres formes régulières puissent convenir.

L'impulsion du champ électrique peut prendre une forme arbitraire (p. ex. rectangulaire, sinusoïdale); ses temps de croissance et de décroissance sont, toutefois, inférieurs à 100 ns. L'amplitude est assez élevée pour faire apparaître \vec{P}_s et le changer, l'inverser ou le tourner. Dans le
20 cas d'un échantillon prépolarisé, les effets de la polarisation des charges d'espace, tels que blindage ou compensation, doivent être surmontés.

Les électrodes sont formées de couches superficielles métalliques, liquides, ou semi-conductrices, y compris du graphite, dont la forme, la taille et la position par rapport à l'échantillon ferro-électrique sont choisies arbitrairement. Les couches des électrodes, selon l'application, sont soit
25 semi-transparentes, soit du type à grille, soit épaisses. Elles sont placées en contact étroit avec l'échantillon.

Le milieu dans lequel est noyé l'échantillon ferro-électrique avec ses électrodes peut être très isolant (vide, gaz à haute ou basse pression, liquides, p. ex. huile, ou isolants solides), ou légèrement conducteur, comme du plasma ou des semi-conducteurs.

30 Le procédé pour inverser, tourner, changer la polarisation peut être appliqué dans différentes conditions de prépolarisation:

a) Lorsqu'on ne désire pas $\vec{P}_{sp.ch.}$, on obtient une répartition homogène du défaut du réseau cristallin en utilisant un échantillon vierge ou régénéré. Par régénération on entend un traitement thermique ($T > T_c$) en présence d'un champ électrique alternatif appliqué à travers l'échantillon.
35 Plus l'amplitude est grande ou plus la température est élevée, plus le processus de régénération est rapide.

b) En créant un état de polarisation effectif $\vec{P}_{eff} = \vec{P}_s + \vec{P}_{sp.ch.}$, généralement en refroidissant l'échantillon de la phase para-électrique à la phase ferro-électrique ou de la phase antiferro-électrique à la phase ferro-électrique en présence d'un champ électrique c.c. ou en appliquant un champ électrique c.c. à l'intérieur de l'état ferro-électrique. Dans ce dernier cas,
40 des impulsions haute tension assez courtes peuvent même suffire.

c) En créant un état de polarisation effectif $\vec{P}_{eff} = \vec{P}_s - \vec{P}_{sp.ch.}$, généralement en appliquant un champ électrique c.c. à l'intérieur de la phase para-électrique et en refroidissant l'échantillon à la phase ferro-électrique, sans application d'un champ.

45 Le champ électrique [dans les cas b) et c)] conduit à une concentration de vacances ioniques près de la surface de l'échantillon, ce qui produit la polarisation de la charge d'espace $\vec{P}_{sp.ch.}$ qui sera blindée par les porteurs de charge externes ou internes (électrons, trous électroniques). Ce phénomène sera amplifié, dans le cas b) ou compensé partiellement ou entièrement dans le cas c) par \vec{P}_s .

Un échantillon fortement prépolarisé nécessite un champ électrique plus fort pour l'inversion de la polarisation mais, en raison de la plus forte concentration de vacances ioniques on obtient un plus grand nombre d'électrons à la surface.

5 2) *Un procédé pour produire de rapides changements de la polarisation spontanée par de rapides transitions de phases:* Par transition de phase on entend le franchissement des limites entre la phase ferro-électrique (F) et toute autre phase non ferro-électrique (A), antiferro-électrique (A) ou para-électrique (P) par exemple, dans les deux sens. Toute transition de ce type produit l'apparition ou la disparition par bonds de \vec{P}_s .

10 La transition de phase rapide s'obtient en maintenant l'échantillon très près (à quelques centigrades) des points de transition de phase et en appliquant l'une des impulsions suivantes:

- a) Une forte impulsion thermique qui chauffe uniformément l'échantillon ferro-électrique en un temps très court ($< 1 \mu s$), le faisant passer de la phase A à la phase F ou de la phase F à la phase P.
- 15 b) Une impulsion haute tension rapide, qui, du fait que les températures de transition de phase dépendent du champ électrique, amène rapidement l'échantillon dans la région de phase voisine.
- c) Une impulsion de pression mécanique rapide (produite principalement par l'effet piézoélectrique, qui peut fonctionner à une échelle de temps inférieure à la microseconde). Le fait que les
- 20 températures de transition de phase dépendent de la pression permet de traverser en tout point de la limite les limites entre soit les phases F et A, soit les phases P et F. De plus, une pression préliminaire statique amènera l'échantillon près de la limite de phase (en particulier près du point de phase triple); ainsi, la sortie rapide de l'état ferro-électrique est rendue possible par une impulsion de pression assez faible. Le retour à l'état ferro-électrique se produit lorsque cesse l'impulsion de pression.
- 25 d) Une impulsion de laser, qui irradie la surface d'un échantillon fortement prépolarisé dans la phase paraélectrique mais près de la température de transition de phase P-F. Le dégagement d'électrons qui s'ensuit par les centres de couleur (centres F) formés par les vacances ioniques d'oxygène produit un fort champ $\vec{P}_{sp.ch.}$ qui à son tour déplace l'échantillon de l'autre côté de la limite P-F et conduit à une polarisation spontanée instantanée de l'échantillon.

30 Tout ce qui a été exposé selon la revendication 1 concernant les types de matériaux de l'échantillon, sa forme, la structure temporelle des formes d'impulsions électriques, mécaniques ou de rayonnement et leurs amplitudes, la disposition des électrodes et les conditions environnantes ainsi que les procédés de prépolarisation sont valables également pour cette revendication.

35 3) *Un procédé de changement rapide de la polarisation de la charge d'espace:* Ce procédé est semblable à celui de la revendication 2(d), mais il n'est pas lié à une phase ferro-électrique, par conséquent pas même à un matériau ferro-électrique. Tous les matériaux dans lesquels peuvent être produites de fortes concentrations de vacances ioniques du réseau cristallin — comme la céramique,

40 les oxydes métalliques et les perovskites — conviennent pour ce procédé. Une prépolarisation correcte par traitement thermique et application d'un champ électrique c.c. permet d'obtenir le degré souhaité de concentrations et de répartitions des imperfections cristallines à l'intérieur et à la surface de l'échantillon. Le laser qui sert à irradier la surface enrichie en électrons devrait avoir une longueur d'onde inférieure à $1 \mu m$. Un seul photon devrait posséder assez d'énergie pour libérer un électron

45 d'un centre F. Les porteurs d'électrons qui sont dégagés doivent être remplacés, entre des impulsions consécutives, au moyen d'électrodes semi-transparentes. N'importe quelle forme géométrique peut être utilisée pour l'échantillon, comme dans la revendication 1.

4) Les procédés décrits dans les revendications 1 et 3 peuvent être combinés, ainsi que ceux des revendications 2 et 3. Cela signifie que \vec{P}_s et $\vec{P}_{sp.ch.}$ sont changés rapidement et simultanément. Les deux vecteurs doivent être parallèles avant le début du changement de polarisation. Ces échantillons doivent donc être fortement prépolarisés. Les électrodes doivent être semi-transparentes pour que le rayonnement laser puisse atteindre la surface du matériau ferro-électrique en même temps que l'impulsion haute tension est appliquée aux électrodes. Les électrodes semi-transparentes facilitent également le dégagement et l'émission des charges superficielles libérées.

5) Un appareil pour produire et accélérer des électrons de la surface d'un échantillon ferromagnétique en appliquant les procédés des revendications 1 ou 2. Il comporte les éléments suivants:

- a) Une électrode semi-transparente sur la face de l'échantillon où sont dégagés les électrons après inversion de la polarisation; ce type d'électrode doit permettre une application rapide des impulsions haute tension ou du rayonnement ainsi que la pénétration facile, dans le milieu environnant, des électrons dégagés.
- b) Un générateur d'impulsions haute tension rapide capable d'émettre des impulsions dont les temps de croissance sont inférieurs à 100 ns. L'impulsion haute tension est utilisée soit directement pour inverser (ou changer) le \vec{P}_s de l'échantillon, soit indirectement pour produire une impulsion de pression au moyen d'un élément piézoélectrique entourant l'échantillon (élongateur ou compresseur).
- c) Un contrôle précis de la température de l'échantillon ferro-électrique, qui maintient celui-ci à une température déterminée soit dans la phase F (revendication 1) soit près d'une limite de transition de phase (revendication 2) avant changement de \vec{P}_s .
- d) Un champ électrique pulsé ou c.c. entre la surface émettrice et une anode (à grille ou à trous) séparée de l'échantillon ferro-électrique, pour extraire et accélérer les électrons dégagés par le rapide changement de polarisation.

6) Un appareil pour produire des champs électriques élevés avec les charges superficielles dégagées par les procédés des revendications 1 et 2, comportant des électrodes qui tendent à supprimer l'émission d'électrons de la surface de l'échantillon ferro-électrique et qui n'injectent pas d'électrons dans la masse de l'échantillon.

Le champ peut être produit soit en maintenant sur l'échantillon lui-même les charges dégagées—ce qui nécessite une bonne isolation, entre l'échantillon et l'environnement, par un vide, de l'huile ou tout autre milieu isolant de grande qualité—soit en transférant les charges, comme dans un générateur Van de Graaff, à un condensateur de stockage externe. La restauration de la charge à l'échantillon s'effectue à faible vitesse, entre les impulsions induisant la production de haute tension.

7) Un accélérateur de particules selon la revendication 6) qui produit, en utilisant les procédés décrits dans les revendications 1 ou 2, des champs électriques élevés dans un condensateur à deux plaques contenant un ou plusieurs canaux droits dans lesquels sont accélérés un ou plusieurs faisceaux de particules. Les faisceaux de particules sont produits à l'extérieur. La longueur de leurs paquets doit être plus faible que celle des canaux traversant le milieu ferro-électrique. Le milieu dans lequel se propage le faisceau doit être le vide ou un plasma faiblement conducteur.

8) Un appareil, selon la revendication 6, qui utilise le champ électrique élevé pour extraire des électrons d'un plasma, les accélérer et les éjecter dans un vide ou un milieu de gaz ou de plasma basse pression. Cet appareil comporte les éléments suivants:

- a) Un échantillon ferro-électrique, de forme cylindrique symétrique, contenant un trou central ou plusieurs canaux parallèles à l'axe de l'échantillon. Tous les canaux partent d'une cathode creuse et aboutissent dans une anode creuse. Un plasma à forte densité d'électrons est formé sous un faible champ électrique c.c. dans la cathode creuse (pseudo-étincelle [10]). Les électrons sont extraits par l'impulsion du champ de fuite produite par le changement de \vec{P} , dans l'échantillon ferro-électrique.
- b) L'anode creuse permet l'éjection du faisceau d'électrons soit dans le vide soit dans le gaz ou le plasma basse pression.
- 9) *Un appareil selon la revendication 8, qui extrait des ions du plasma d'une décharge c.c. provenant de la cathode creuse dans le sens opposé, c'est-à-dire de la cathode vers l'extérieur; le milieu est soit le vide, soit du gaz basse pression (soit du plasma).*
- 10) *Un appareil utilisant les micro- et macrodécharges entre la partie équipée d'électrodes et la partie adjacente non équipée d'électrodes du matériau ferro-électrique, qui apparaissent au moment du changement de \vec{P} , selon les revendications 1 et 2. Pour les microdécharges, l'inversion complète de \vec{P} , n'est pas nécessaire; il suffit que quelques domaines situés près des bords des électrodes changent leur polarisation. Les micro- ou macroétincelles qui en résultent peuvent être utilisées pour déclencher avec efficacité et précision des éclateurs de haute puissance. L'environnement peut être formé de vide ou de gaz à haute ou basse pression.*
- 11) *Un appareil pour produire des impulsions d'électrons de haute densité par irradiation avec une source lumineuse pulsée à la surface d'un échantillon diélectrique ou ferro-électrique polarisé, en utilisant le procédé de la revendication 3, caractérisé par:*
- a) des électrodes semi-transparentes placées sur la surface irradiée et émettrice de l'échantillon, comme décrit à la revendication 5(a);
 - b) une impulsion photonique intense d'une longueur d'onde inférieure à $1 \mu\text{m}$ séparant les électrons des vacances ioniques d'oxygène concentrées dans la couche superficielle de l'échantillon;
 - c) un échantillon diélectrique ou ferro-électrique convenablement prépolarisé, soumis à un traitement thermique préalable en présence d'un champ électrique c.c.;
 - d) une stabilisation de la température qui permet de maintenir ou de recréer les conditions de prépolarisation pendant le temps d'utilisation;
 - e) le milieu environnant de la surface émettrice; celui-ci peut être du vide, comme pour une photocathode. Toutefois, le caractère résistant des diélectriques et ferro-électriques polaires permet à l'opération de se dérouler dans un gaz ou dans un plasma basse pression. Les faisceaux d'électrons ainsi produits ont une dispersion en énergie et une émittance moindres en raison de la suppression des forces de charges d'espace.
- 12) *Un appareil selon la revendication 11, mais utilisant, en plus, un changement de la polarisation spontanée selon les revendications 1 et 2. Les caractéristiques de l'appareil de la revendication 5 valent également pour cette revendication.*
- 13) *Un appareil qui produit des giclées de micro-ondes, basé sur les procédés des revendications 1, 2 et 4, caractérisé par un échantillon ferro-électrique ayant une structure à polydomaines et équipé d'au moins une électrode semi-transparente pour les micro-ondes.*
- 14) *Un appareil, qui absorbe partiellement ou entièrement un rayonnement de micro-ondes, pulsé ou continu, à bande large et étroite, caractérisé par:*

- a) au moins une électrode, semi-transparente pour les micro-ondes sur la surface exposée;
- b) une couche d'échantillon ferro-électrique à polydomaines, dont la structure, la grosseur des grains et la distribution de la grosseur des grains peuvent être adaptées au spectre des micro-ondes à absorber.

5

15) *Un appareil pour la détection de particules dotées d'énergie (> 10 MeV) et de faisceaux de rayons X dont les densités dépassent 10^4 charges par millimètre carré.* Les caractéristiques sont les suivantes:

- a) Un échantillon ferro-électrique mince (< 1 mm) polarisé spontanément le long d'un axe perpendiculaire à la surface exposée au faisceau de particules.
- b) Une électrode qui est divisée en pixels, dont chacun est assez grand pour recevoir plus de 10^4 particules par millimètre carré. L'autre électrode couvre toute la face opposée de l'échantillon. La charge sur chaque pixel — dégagée par le changement de polarisation spontanée $\Delta\vec{P}_s$, résultant de la pénétration des particules dans l'échantillon — est recueillie individuellement et mesurée par des dispositifs collecteurs de charges électroniques standards. La mesure de la résolution de la répartition de la densité du faisceau est donnée par la taille des pixels et la distance qui les sépare.

15

16) *Un appareil pour la détection de faisceaux de particules de haute énergie (> 1 GeV) avec des diamètres de faisceaux inférieurs à $5 \mu\text{m}$, caractérisé par un échantillon ferro-électrique mince (< 1 mm) qui possède des propriétés électro-optiques dépendant étroitement des changements de \vec{P}_s (p. ex. céramique PZT). Après le passage du faisceau de particules, le $\Delta\vec{P}_s$ local change localement l'indice de réfraction de l'échantillon. En illuminant l'échantillon avec une onde lumineuse plane (laser) de courte longueur d'onde, on produit une forme d'interférence qui permet la reconstruction du diamètre du faisceau. La résolution est donnée par la longueur d'onde du laser.*

25

17) *Un appareil qui utilise le procédé de la revendication 3 pour détecter des particules de haute énergie isolées.* Ces caractéristiques sont les suivantes:

- a) Un échantillon en forme de sandwich formé de minces tranches de matériau diélectrique ou ferro-électrique fortement prépolarisé, ayant une forte concentration de défauts naturels (en particulier vacances ioniques d'oxygène) (p. ex. PZH). Les tranches sont séparées par de fines électrodes communes aux tranches adjacentes. Les particules sont lancées dans l'échantillon perpendiculairement à la direction de la prépolarisation et parallèlement aux électrodes et aux surfaces enrichies en charges. Les électrons sont dégagés des centres de charges d'espace des vacances ioniques d'oxygène et sont recueillis, pour chaque tranche, par des procédés électroniques standards de détection des charges. La résolution des positions est donnée par les dimensions des différentes tranches du sandwich.
- b) Une procédure de prépolarisation (chauffage en présence d'un champ électrique c.c.) restaure la répartition initiale des charges d'espace. Cette restauration se produit entre les giclées de particules à détecter.

30

35

BREVET D'INVENTION

Des procédés et des appareils pour engendrer rapidement de forts changements de polarisation dans des matériaux ferro-électriques dans le but de produire de fortes densités de charges superficielles, des champs électriques élevés et une émission de faisceaux d'électrons

Références

- [1] J. Handerek, Z. Ujma and K. Roleder, Phase Transitions 1 (1980) 377.
- [2] Z. Ujma and J. Handerek, Phys. Status Solidi 28 (1975) 489.
- [3] J. Handerek, M. Pisarski and Z. Ujma, J. Phys. C14 (1981) 2007.
- [4] J. Handerek, J. Kwapulinski, M. Pawelczyk and Z. Ujma, Phase Transitions, 6 (1985) 35.
- [5] J. Handerek and K. Roleder, Ferroelectrics 67 (1987) (to be published).
- [6] W.J. Merz, J. Appl. Phys. 27 (1956) 938; Phys. Rev. 88 (1952) 421 and 95 (1954) 690.
- [7] V. Janovec, Czech. J. Phys. 9 (1959) 468.
- [8] J.C. Burfood and G.W. Taylor, Polar dielectrics and their applications (Univ. of California Press, Berkeley and Los Angeles, 1979).
- [9] C.F. Barnett, D.E. Griffin, M.O. Krause and J.A. Ray, Oak Ridge report ORNL-3908 (1966).
- [10] D. Bloess et al., Nucl. Instrum. Methods 105 (1983) 361.

19 FRENCH REPUBLIC
NATIONAL INSTITUTE OF INTELLECTUAL PROPERTY
PARIS

11 **Publication No.:** 2 639 151
(only to be used for orders for copies)

21 **National registration number:** 88 08636
51 **Int. Cl⁵:** H 01 L 49/00; G 02 F 1/05

12 **APPLICATION FOR A PATENT OF INVENTION A1**

22 **Filing date:** 28 June 1988

30 **Priority:**

43 **Date of publication of the Application:** Patents Bulletin [BOPI], No. 20, 18 May 1990

60 **References to other relevant national documents:**

71 **Applicant(s):** Hans Karl Otto RIEGE - FR

72 **Inventor(s):** Hans Riege; Hartmut Gundel; Jan Handerek; Konstantin Zioutas

73: **Patent Proprietor(s):**

74: **Authorised representative(s):**

54 **Methods and apparatuses for rapidly producing intense changes of polarisation in ferroelectric materials.**

57 *Rapid* changes of polarisation in times *less than 1 μ s* can be produced in ferroelectric materials by the application of *rapid*, high voltage pulses, or by the *rapid* crossing of phase limits between ferroelectric and anti-ferroelectric phases, or between ferroelectric and paraelectric phases. Rapid phase transitions are produced by rapid, high voltage pulses, by mechanical pressure pulses, by rapid heating, or by pulses of electromagnetic radiation. This rapid change in polarisation is aimed at producing high surface charge densities and high electric fields. The claims relate to methods and apparatuses which use rapidly created surface charges and their corresponding electric field. The claimed applications are: the production and acceleration of beams of particles; the replacement of photocathodes by ferroelectric materials; the production of very high electric field pulses; the triggering of high-power dischargers; and the detection of beams of particles and of single high energy particles.

PRIOR ART

Ferroelectric materials are characterised by a spontaneous polarisation \bar{P}_s which is so high
5 that it would require 100 GV/m in order to polarise a normal dielectric to such a degree. The
magnitude of \bar{P}_s can reach the equivalent of 10^{15} charges per cm^2 on the surface. These
charges are normally neutralised or screened by external and internal charges. Methods of
changing the state of spontaneous polarisation and of producing charges (pyroelectric effect)
have been known and used for a long time. What is new in the present claim is the *high rate*
10 of change of polarisation caused by rapid electric field pulses, which enable very high free
surface charge densities to be obtained for a brief instant, before said surface charges are
neutralised and screened. The more rapid is the $\Delta \bar{P}_s$ process, the higher are the resulting
electric fields. The same applies to the effects of phase transitions on polarisation and on the
appearance of surface charges and of electric fields. These effects are well known when they
15 occur at low velocities. What is presented here is a claim for very *rapid* phase transition
processes which are obtained by crossing phase limits by the application of rapid electric
fields, mechanical pressures, or pulses of electromagnetic radiation, in order to produce or
suppress spontaneous polarisation depending on the direction in which the ferroelectric-anti-
ferroelectric phase limit ($F \leftrightarrow A$) or ferroelectric-para-electric phase limit ($F \leftrightarrow P$) is crossed
20 [1]. Crossing becomes possible because the phase transition temperature is a function of the
electric field and of the mechanical pressure [2-5]. Electric field pulses were applied by Merz
[6] in order to produce changes of polarisation, but this was not done with the aim of
obtaining high surface charge densities or high electric field densities. The fact that very
rapid changes in polarisation can actually be produced has been proved not only by the
25 present inventors but also as described in reference [7], where the dynamics of the movement
of domain walls was studied. Even changes in mechanical pressure can be applied at a very
high rate, because it has been demonstrated that the piezoelectric response exists, at least in
times less than a microsecond (References [8, 9]). The interest in ferroelectrics for
accelerator technology is due mainly to the very high surface charge density, which enables
30 new sources of electron beams to be conceived, which are less costly, are robust and are of
high density. The incorporation of these surfaces in a plasma (which is not possible with

photocathodes) opens up a route to non-classical electron guns with a very low emittance, for beams which exhibit low energy dispersion. The production of short, high-voltage pulses (accelerator spaces for beams of particles) and of sparks for triggering high-power dischargers with ferroelectrics is useful not only in accelerator technology but also in other applications.

One part of the claims is based on the association of rapid changes in spontaneous polarisation with the space charge polarisation $\bar{P}_{sp.ch}$, which can easily be created and controlled in ferroelectrics. Space charge polarisation is formed by internal ionic vacancies, by electrons, and by charge carriers from electron holes. It can reach values which even exceed \bar{P}_s by several orders of magnitude. However, the dynamic properties of these elements change much more slowly, for example an ionic element is controlled by diffusion. Under the correct pre-polarisation conditions, \bar{P}_s and $\bar{P}_{sp.ch}$ can be added, resulting in the emission of amplified charge. The surface charge density which is released from $\bar{P}_{sp.ch}$ by laser irradiation can be well controlled by the diffusion and pre-polarisation procedures which have been described previously. Therefore, the emission of electrons from ferroelectric surfaces can be adapted well to the desired properties of the gun with regard to beam optics.

The large number of charges associated with $\bar{P}_{sp.ch}$ also permits the efficient detection of beams of particles and of single high-energy particles which are inserted in layers having a high concentration of space charges. These new types of detectors also form part of the present claims.

CLAIMS

Preamble: The following claims relate to five methods of rapidly changing polarisation and to a certain number of arrangements and apparatuses based on said methods.

5 The claims are as follows:

1. *A method of rapidly reversing, changing or rotating the spontaneous polarisation vector \vec{P}_s of a ferroelectric material in times substantially less than 1 μ s, in order to produce high surface charge densities and a high electric field. The process of changing \vec{P}_s is induced*
 10 *by rapid, high-voltage pulses of variable length which are applied to pairs of electrodes placed on the surface of the ferroelectric sample.*

The ferroelectric material is a solid or liquid material which, over a certain temperature range, exhibits the existence of a ferroelectric phase, either as a single crystal or in a polycrystalline state. The ferroelectric sample may have any arbitrarily selected shape,
 15 although discs, bars, cubes or other regular shapes may be suitable for most applications.

The electric field pulse may be of arbitrary shape (e.g. square, sinusoidal); however, its rise and fall times must be less than 100 ns. Its amplitude is high enough to cause \vec{P}_s to appear, and to change, reverse or rotate it. In the case of a pre-polarised sample, the effects of space charge polarisation, such as screening or neutralisation, must be overcome.

20 The electrodes are formed from metal, liquid or semiconducting surface layers, including graphite, the shape, size and position of which with respect to the ferroelectric sample are selected arbitrarily. Depending on the application, the electrode layers are either semi-transparent, or of grid type, or are thick films. They are placed in close contact with the sample.

25 The medium in which the ferroelectric sample is embedded, together with its electrodes, can be highly insulating (vacuum, or low-pressure gas, liquids, e.g. oil, or solid insulators) or can be slightly conducting, such as a plasma or semiconductors.

The method of reversing, rotating or changing the polarisation can be applied under different conditions of pre-polarisation:

30 a) When $\vec{P}_{sp.ch}$ is not desired, a homogeneous distribution of the defect in the crystalline lattice is obtained by using a fresh or regenerated sample. The term "regeneration" should be

understood to be a thermal treatment ($T > T_C$) in the presence of an alternating electric field applied across the sample. The higher the amplitude or the higher the temperature, the more rapid is the regeneration process.

b) By creating an effective state of polarisation $\bar{P}_{eff} = \bar{P}_S + \bar{P}_{sp.ch}$, generally by cooling the samples from the para-electric phase to the ferroelectric phase, or from the anti-ferroelectric phase to the ferroelectric phase, in the presence of a DC electric field, or by applying a DC electric field to the interior of the ferroelectric state. In the latter case, high-voltage pulses which are sufficiently short may even be sufficient.

c) By creating an effective state of polarisation $\bar{P}_{eff} = \bar{P}_S - \bar{P}_{sp.ch}$, generally by applying a DC electric field to the interior of the para-electric phase, and by cooling the sample to the ferroelectric phase without the application of a field.

The electric field [in cases b) and c)] results in a concentration of ionic vacancies near the surface of the sample, which produces space charge polarisation $\bar{P}_{sp.ch}$ which will be screened by external or internal charge carriers (electrons, electron holes). This phenomenon will be amplified in case b) or partly or completely neutralised by \bar{P}_S in case c).

A strongly pre-polarised sample necessitates a higher electric field for the reversal of polarisation, but a larger number of electrons is obtained on the surface due to the higher concentration of ionic vacancies.

2. *A method of producing rapid changes of spontaneous polarisation by rapid phase transitions:* the term "phase transition" should be understood to mean the crossing of limits between the ferroelectric phase (F) and any other, non-ferroelectric (A), anti-ferroelectric (A) or para-electric phase (P) for example, in both directions. Any transition of this type results, by jumps, in the appearance or disappearance of \bar{P}_S .

The rapid phase transition is obtained by maintaining the sample very near (within a few degrees centigrade of) the phase transition points, and by applying one of the following pulses:

a) A strong thermal pulse which uniformly heats the ferroelectric sample in a very short time ($< 1 \mu s$), causing it to pass from phase A to phase F or from phase F to phase P.

- b) A rapid high voltage pulse, which, because phase transition temperatures are dependent on the electric field, rapidly brings the sample into the adjacent phase region.
- c) A rapid mechanical pressure pulse (mainly produced by the piezoelectric effect, which can function in a timescale less than a microsecond). The fact that phase transition temperatures depend on pressure enables the limits between either phases F and A, or between phases P and F, to be crossed at any point of the limit. Moreover, a preliminary static pressure will bring the sample close to the phase limit (close to the triple phase point in particular); thus, rapid exit from the ferroelectric state is made possible by a fairly weak pressure pulse. A return to the ferroelectric state occurs when the pressure pulse ceases.
- d) A laser pulse which irradiates the surface of a strongly pre-polarised sample, in the para-electric phase but close to the P-F phase transition temperature. The emission of electrons which occurs by colour centres (F centres) formed by oxygen ion vacancies produces a strong $\vec{P}_{sp, ch}$ field which in turn displaces the sample to the other side of the P-F limit and results in the instantaneous, spontaneous polarisation of the sample.

Everything disclosed in claim 1 relating to the types of material of the sample, its shape, the time-dependent structure of the shapes of the electrical, mechanical or radiation pulses and their amplitudes, the arrangement of the electrodes and the surrounding conditions, as well as the pre-polarisation methods, are also applicable to this claim.

3. *A method of rapidly changing the space charge polarisation:* this method is similar to that of claim 2(d), but it is not associated with a ferroelectric phase, and is consequently not even associated with a ferroelectric material. All materials in which high concentrations of ionic vacancies can be produced in the crystalline lattice - such as ceramics, metal oxides and perovskites - are suitable for this method. Correct pre-polarisation by thermal treatment and the application of a DC electric field enables the desired degree of concentration and distribution of crystalline imperfections to be obtained in the interior and on the surface of the sample. The laser which is employed for irradiating the surface which is enriched in electrons should have a wavelength less than 1 μm . A single photon should have sufficient

energy to release an electron from an F centre. The electron carriers which are released must be replaced between consecutive pulses by means of semi-transparent electrodes. Any geometric shape can be used for the sample, as in claim 1.

5 4. *The methods described in claims 1 and 3 can be combined, as can those of claims 2 and 3. This means that \bar{P}_s and $\bar{P}_{sp, ch}$ are rapidly and simultaneously changed. The two vectors must be parallel before the commencement of the change in polarisation. The samples must therefore be strongly pre-polarised. The electrodes must be semi-transparent so that laser radiation can reach the surface of the ferroelectric material at the same time that the*
 10 *high-voltage pulse is applied to the electrodes. Semi-transparent electrodes also facilitate the release and emission of freed surface charges.*

5. *An apparatus for producing and accelerating electrons from the surface of a ferromagnetic sample by applying the methods of claims 1 or 2. It comprises the following*
 15 *elements:*

- a) A semi-transparent electrode on the face of the sample where electrons are released after the reversal of polarisation; this type of electrode must permit the rapid application of high voltage or radiation pulses, and must enable the released electrons easily to penetrate the ambient medium.
- 20 b) A rapid high-voltage pulse generator capable of emitting pulses, the rise times of which are less than 100 ns. The high-voltage pulse is used either directly in order to reverse (or change) the \bar{P}_s of the sample, or indirectly in order to produce a pressure pulse by means of a piezoelectric element surrounding the sample (elongator or compressor).
- c) Accurate control of the temperature of the ferroelectric sample, which maintains the
 25 latter at a given temperature, either in the F phase (claim 1) or near a phase transition limit (claim 2) before \bar{P}_s is changed.
- d) A pulsed or DC electric field between the emitting surface and an anode (comprising a grid or holes) which is separate from the ferroelectric sample, for extracting and accelerating the electrons released by the rapid change in polarisation.

6. *An apparatus for producing high electric fields with surface charges released by the methods of claims 1 and 2, comprising electrodes which tend to suppress the emission of electrons from the surface of the ferroelectric sample, and which do not inject electrons into the mass of the sample.*

5 The field can be generated either by maintaining the released charges on the sample itself - which necessitates good insulation between the sample and the environment, by a vacuum, by oil or by any other good quality insulating medium - or by charge transfer, as in a Van de Graaff generator, to an external storage capacitor. Restoration of charge to the sample is effected at a low velocity, between the pulses which induce the production of high voltage.

10 7. *A particle accelerator according to claim 6, which, using the methods described in claims 1 or 2, generates high electric fields in a capacitor comprising two plates containing one or more straight channels in which one or more beams of particles is or are accelerated. The beams of particles are produced externally. The packet length thereof must be less than*
 15 *that of the channels which pass through the ferroelectric medium. The medium in which the beam propagates must be a vacuum or a low-conductivity plasma.*

8. *An apparatus according to claim 6 which employs the high electric field for extracting electrons from a plasma, for accelerating them and for ejecting them into a vacuum or into a gaseous medium or into a low-pressure plasma. This apparatus comprises the following elements:*

20 a) A ferroelectric sample of symmetrical, cylindrical shape, containing a central hole or a plurality of channels parallel to the axis of the sample. All the channels start from a hollow cathode and terminate in a hollow anode. A high-density electron plasma is formed in the hollow cathode under the action of a weak DC electric field (pseudo-spark [10]). The
 25 electrons are extracted by the leakage field pulse produced by the change in \vec{P}_s in the ferroelectric sample.

b) The hollow anode enables the electron beam to be ejected, either into the vacuum or into the gas or low-pressure plasma.

9. *An apparatus according to claim 8, which extracts the ions of the plasma from a DC discharge which originates from a hollow cathode in the opposite direction, namely from the cathode to the outside; the medium is either a vacuum or a low-pressure gas (or a plasma).*

5 10. *An apparatus which employs micro- and macro-discharges, between the part equipped with electrodes and the adjacent part, which is not equipped with electrodes, of the ferroelectric material, which discharges appear at the instant of the change in \bar{P}_s according to claims 1 and 2. For micro-discharges, a complete reversal of \bar{P}_s is not necessary; it is sufficient if some domains situated near the edges of the electrodes change their polarisation.*
 10 *The resulting micro- or macro-sparks can be used for accurately and efficiently triggering high-power dischargers. The environment can be a vacuum or a high- or low-pressure gas.*

11. *An apparatus for producing high density electron pulses, by irradiation with a pulsed, luminous source, at the surface of a polarised dielectric or ferroelectric sample, using*

15 *the method of claim 3, characterised by:*

a) *semi-transparent electrodes placed on the irradiated, emitting surface of the sample, as described in claim 5(a);*

b) *an intense photon pulse with a wavelength less than 1 μm which separates the electrons from oxygen ion vacancies concentrated in the surface layer of the samples;*

20 c) *a suitably pre-polarised dielectric or ferroelectric sample which has been subjected to prior thermal treatment in the presence of a DC electric field;*

d) *stabilisation of the temperature, which enables the pre-polarisation conditions to be maintained or recreated during the time of use;*

25 e) *the medium surrounding the emitting surface may be a vacuum, as for a photocathode. However, the resistant nature of dielectrics and polar ferroelectrics enables the operation to be conducted in a gas or in a low-pressure plasma. The electron beams which are thus produced have a low energy dispersion and a low emittance due to the suppression of space charge forces.*

12. *An apparatus according to claim 11, but which also employs a spontaneous change of polarisation according to claims 1 and 2.* The features of the apparatus of claim 5 are also applicable to this claim.

5 13. *An apparatus which produces bursts of microwaves, based on the methods of claims 1, 2 and 4,* characterised by a ferroelectric sample having a polydomain structure and equipped with at least one electrode which is semi-transparent to microwaves.

10 14. *An apparatus which partially or completely absorbs pulsed or continuous, wide and narrow band microwave radiation,* characterised by:
 a) at least one electrode, which is semi-transparent to microwaves, on the exposed surface;
 b) a layer of ferroelectric sample comprising polydomains, the structure, grain size and grain size distribution of which can be adapted to the spectrum of the microwaves to be
 15 absorbed.

15. *An apparatus for the detection of particles doped with energy ($> 10 \text{ MeV}$) and of X-ray beams, the densities of which exceed 10^4 charges per square millimetre.* The characteristics are as follows:
 20 a) A thin ferroelectric sample ($< 1 \text{ mm}$) which is spontaneously polarised along an axis perpendicular to the surface exposed to the beam of particles.
 b) An electrode which is divided into pixels, each of which is large enough to receive more than 10^4 particles per square millimetre. The other electrode covers the entire opposite face of the sample. The charge on each pixel - released by the spontaneous change in
 25 polarisation $\Delta \bar{P}_s$ resulting from the penetration of particles into the sample - is collected individually and measured by standard electronic charge collector devices. The measure of the resolution of the beam density distribution is given by the size of the pixels and by the distance separating them.

30 16. *An apparatus for detecting beams of high energy particles ($< 1 \text{ GeV}$) with beam diameters less than $5 \mu\text{m}$,* characterised by a thin ferroelectric sample which has electro-optic

properties which closely depend on changes in \bar{P}_s (e.g. a PZT ceramic). After the passage of the beam of particles, the local $\Delta\bar{P}_s$ effects a local change in the refractive index of the sample. By illuminating the sample with a plane luminous wave (laser) of short wavelength, a form of interference is produced which enables the beam diameter to be reconstructed. The resolution is given by the wavelength of the laser.

17. *An apparatus which employs the method of claim 3 for detecting single, high energy particles.* The characteristics are as follows:

- a) A sample in the form of a sandwich formed by thin slices of a strongly pre-polarised dielectric or ferroelectric material, having a high concentration of natural defects (particularly oxygen ion vacancies) (e.g. PZH). The slices are separated by fine electrodes which are common to adjacent slices. Particles are launched into the sample perpendicularly to the direction of pre-polarisation and parallel to the electrodes and to the charge-enriched surfaces. Electrons are released from the space charge centres of the oxygen ion vacancies, and for each slice are collected by standard electronic methods for charge detection. The resolution of the positions is given by the dimensions of the different slices of the sandwich.
- b) A pre-polarisation procedure (heating in the presence of a DC electric field) restores the initial space charge distribution. This restoration is effected between the bursts of particles to be detected.

PATENT OF INVENTION

Methods and apparatuses for producing intense changes of polarisation in ferroelectric materials, with the object of producing high surface charge densities, strong electric fields and the emission of electron beams

References

- 10 [1] J. Handerek, Z. Ujma and K. Roleder, Phase Transitions **1** (1980) 377.
[2] Z. Ujma and J. Handerek, Phys. Status Solidi **28** (1975) 489.
[3] J. Handerek, M. Pisarski and Z. Ujma, J. Phys. **C14** (1981) 2007.
[4] J. Handerek, J. Kwapulinski, M. Pawelczyk and Z. Ujma, Phase Transitions, **6** (1985) 35.
[5] J. Handerek and K. Roleder, Ferroelectrics **67** (1987) (to be published).
15 [6] W.J. Merz, J. Appl. Phys. **27** (1956) 938; Phys. Rev. **88** (1952) 421 and **95** (1954) 690.
[7] V. Janovec, Czech. J. Phys. **9** (1959) 468.
[8] J.C. Burfood and G.W. Taylor, Polar dielectrics and their applications (Univ. of California Press, Berkeley and Los Angeles, 1979).
[9] C.F. Barnett, D.E. Griffin, M.O. Krause and J.A. Ray, Oak Ridge report ORNL-3908
20 (1966).
[10] D. Bloess et al., Nucl. Instrum. Methods **105** (1983) 361.